

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 29 675 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 188 29 675.7  
㉑ Anmeldetag: 23. 7. 98  
㉒ Offenlegungstag: 29. 1. 98

⑤ Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 08 L 101/12**  
C 08 L 23/06  
C 08 L 23/12  
C 08 J 3/20  
B 44 C 1/22  
// C 08 L 23/16

DE 196 29 675 A 1

㉓ Anmelder:  
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

㉔ Erfinder:  
Solms, Hans-Jürgen, 64319 Pfungstadt, DE; Kieser,  
Manfred, Dr., 64291 Darmstadt, DE

⑤④ **Lasermarkierbare Kunststoffe**

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft lasermarkierbare Kunststoffe, die sich dadurch auszeichnen, daß sie als Absorbermaterial ein Gemisch aus Periglanzpigmenten bzw. nicht glänzenden Metalloxid-beschichteten Glümpigmenten und anorganischen plättchenförmigen Substraten enthalten.

DE 196 29 675 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft lasermarkierbare Kunststoffe, die sich dadurch auszeichnen, daß sie als Absorbermaterial ein Gemisch aus Perlglanzpigmenten bzw. nicht glänzenden Metalloxid-beschichteten Glimmerpigmenten und anorganischen plättchenförmigen Substraten enthalten.

Die Kennzeichnung von Produktionsgütern wird in fast allen Industriezweigen zunehmend wichtiger. So müssen häufig zum Beispiel Produktionsdaten, Verfalldaten, Barcodes, Firmenlogos, Seriennummern etc. aufgebracht werden. Derzeit werden diese Markierungen überwiegend mit konventionellen Techniken wie Drucken, Prägen, Stempeln und Etikettieren ausgeführt. Wachsende Bedeutung gewinnt aber die berührungslose, sehr schnelle und flexible Markierung mit Lasern, insbesondere bei Kunststoffen. Mit dieser Technik ist es möglich graphische Beschriftungen, wie z. B. Barcodes, mit hoher Geschwindigkeit auch auf eine nicht plane Oberfläche aufzubringen. Da sich die Beschriftung im Kunststoffkörper selbst befindet, ist sie dauerhaft und abriebbeständig.

Viele Kunststoffe, wie z. B. Polyolefine, lassen sich bisher nur schwierig oder überhaupt nicht mit Laser markieren. Ein  $\text{CO}_2$ -Laser, der Licht im Infrarotbereich bei  $10,6 \mu\text{m}$  aussendet, bewirkt bei Polyolefinen selbst bei sehr hohen Leistungen nur eine schwache, kaum lesbare Markierung, da der Absorptionskoeffizient der zu verarbeitenden Kunststoffe bei diesen Wellenlängen nicht hoch genug ist, um einen Farbumschlag im polymeren Material zu induzieren. Der Kunststoff darf das Laserlicht nicht völlig reflektieren oder durchlassen, da es dann zu keiner Wechselwirkung kommt. Es darf aber auch nicht zu einer starken Absorption kommen, da in diesem Fall der Kunststoff verdampft und nur eine Gravur zurückbleibt. Die Absorption der Laserstrahlen und somit die Wechselwirkung mit der Materie ist abhängig von dem chemischen Aufbau des Kunststoffes und der verwendeten Wellenlänge des Lasers. Vielfach ist es notwendig, damit Kunststoffe laserbeschriftbar werden, entsprechende Zusatzstoffe, z. B. Absorber, zuzugeben.

Aus dem Artikel "Pearl Lustre Pigments-Characteristics and Functional Effects" in *Speciality Chemicals*, Mai 1982, Vol. 2, Nr. 2 ist die Verwendung von Perlglanzpigmenten für die Lasermarkierung bekannt. Perlglanzpigmente haben aber den Nachteil, daß sie die koloristische Beschaffenheit des Kunststoffes sehr stark verändern, was oft unerwünscht ist.

In der DE-PS-29 36 926 werden Kunststoffe mit Hilfe verfärbbarer Füllstoffe markiert.

Aus der DE-OS 29 36 926 ist bekannt, die Beschriftung eines polymeren Materials mittels Laserlicht dadurch zu erzielen, daß man dem Kunststoff einen sich bei der Einwirkung von Energiestrahlung verfärbenden Füllstoff wie Ruß oder Graphit beimischt.

Die für die Lasermarkierung bekannten Füllstoffe besitzen aber entweder den Nachteil, daß sie den zu beschriftenden Kunststoff nachhaltig einfärben und folglich die Laserbeschriftung, die üblicherweise eine dunkle Schrift auf einem helleren Untergrund ist, dann nicht mehr ausreichend kontrastreich, d. h. lesbar, ist oder daß, wie z. B. bei Kaolin, die Markierung sehr schwach ist und erst bei hohen Einsatzmengen des Zuschlagstoffes gut sichtbar wird.

Bei der Lasermarkierung von Polyethylen z. B. findet man eine Abhängigkeit des Kontrastes einer Markierung von der Energiedichte des Lasers, in dem Sinne,

daß mit höherer Energiedichte dunklere Markierungen erhalten werden. In Polypropylen, das bei niedrigen Energiedichten im allgemeinen helle Markierungen ergibt, sind nur bei recht hohen Energiedichten auch etwas dunklere Markierungen erzielbar.

Mit den aus dem Stand der Technik bekannten Absorptionsmitteln sind insbesondere bei mittleren Helligkeiten von Einfärbungen (L-Werte zwischen 10 und 80) nur schwer lesbare und keine zweifarbigen (helle und dunkle) Markierungen gleichzeitig möglich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher lasermarkierbare Kunststoffe zu finden, die unter Einwirkung von Laserlicht eine zweifarbige Lasermarkierung mit hohem Kontrast ermöglichen und bei entsprechender Wahl der Laserenergiedichten auf einer Einfärbung helle und dunkle Markierungen ermöglichen. Der Füllstoff bzw. das erfolgreiche Absorptionsmittel sollte dabei eine sehr helle neutrale Eigenfarbe bzw. die Eigenschaften des zu markierenden vorgefärbten Kunststoffes besitzen oder nur in geringen Mengen eingesetzt werden müssen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß ein Gemisch aus Perlglanzpigmenten bzw. nicht glänzenden Metalloxid-beschichteten Glimmerpigmenten und anorganischen plättchenförmigen Substraten in mittleren Einfärbungen kontrastreiche, kantenscharfe und zweifarbige Markierungen ermöglichen.

Gegenstand der Erfindung sind daher lasermarkierbare Kunststoffe, dadurch gekennzeichnet, daß Kunststoffe ein Gemisch aus Perlglanzpigmenten bzw. nicht glänzenden Metalloxid-beschichteten Glimmerpigmenten und anorganischen plättchenförmigen Substraten in mittleren Einfärbungen enthalten.

Durch den Zusatz dieses Pigmentgemisches in Konzentrationen von 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Kunststoffsystem, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1,5 bis 3 Gew.-% wird bei der Lasermarkierung ein hoher Kontrast erreicht. Die Konzentration der Pigmente im Kunststoff ist allerdings abhängig von dem eingesetzten Kunststoffsystem und der Energiedichte des  $\text{CO}_2$ -Lasers. Der relativ geringe Pigmentanteil verändert das Kunststoffsystem unwesentlich und beeinflusst nicht dessen Verarbeitbarkeit. Das Pigmentgemisch aus Perlglanzpigment bzw. nicht glänzenden Metalloxid-beschichteten Glimmerpigmenten und anorganischen plättchenförmigen Substraten kann in nahezu allen denkbaren Verhältnissen eingesetzt werden. Mischungen aus 1 Teil Perlglanzpigment und 1–10 Teilen anorganischen plättchenförmigen Substraten, vorzugsweise 2–8 Teilen, insbesondere 3–5 Teilen der anorganischen plättchenförmigen Substrate haben sich als besonders geeignet erwiesen.

[Transparente Kunststoffe mit derartigen Pigmenten in Reineinfärbung dotiert zeigen weitgehend ein leicht metallisches Schimmern, behalten aber ihre Transparenz. Durch den Zusatz von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% an deckenden Pigmenten, wie z. B. Titandioxid, kann dieser metallische Glanz bei Bedarf völlig überdeckt werden. Ferner können den Kunststoffen Farbpigmente zugesetzt werden, die farbliche Variationen jeder Art zulassen und gleichzeitig eine Beibehaltung der Lasermarkierung gewährleisten.]

Die für die Markierung geeigneten anorganischen plättchenförmigen Substrate sind  $\text{SiO}_2$ -Flakes, Schichtsilikate wie geglähter und ungeglahter Glimmer, Glas, Talk, Kaolin oder Sericit, während als Glimmer besonders bevorzugt Muscovit, Biotit, Phlogopit, Vemiculit sowie auch synthetische Glimmer eingesetzt werden.

Als Schichtsilikat wird vorzugsweise Glimmer eingesetzt. Die Schichtsilikate weisen Teilchengrößen von 1–150 nm, vorzugsweise 5–60 µm, auf.

Alle bekannten Perlglanzpigmente können als Absorbermaterial verwendet werden, wie sie z. B. in den deutschen Patenten und Patentanmeldungen 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 545, 22 15 191, 22 44 298, 23 12 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602, 32 35 017 und 38 42 330 beschrieben sind. Besonders bevorzugt werden jedoch Perlglanzpigmente auf Basis von mit Metalloxiden, insbesondere Titandioxid und/oder Eisenoxid, beschichteten Glimmerschuppen eingesetzt. Nicht glänzende mit Metalloxiden beschichtete Glimmerpigmente sind aus DE 43 40 146 und DE 19 546 058 bekannt.

Als Absorbermaterial kann auch eine Kombination aus einem Gemisch verschiedener Schichtsilikate bzw. ein oder mehreren Perlglanzpigmenten eingesetzt werden.

Alle bekannten Kunststoffe wie sie z. B. im Ullmann, Bd. 15, S. 457 ff., Bd. 15, Verlag VCH beschrieben werden, können für die Lasermarkierung Anwendung finden. Geeignete Kunststoffe sind z. B. Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyester, Polyphenylenoxid, Polyacetal, Polybutylenterephthalat, Polymethylmethacrylat, Polyvinylacetal, Butadien-Styrol (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Polycarbonat, Polyethersulfon, Polyetherketone und ihre Copolymere und/oder deren Mischungen. Insbesondere geeignet sind Polyolefine aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften und den kostengünstigen Verarbeitungsmethoden.

Vorzugsweise werden PE—HD, PE—LD, PE—LLD und PP sowie PE— und PP-Copolymere eingesetzt.

Die Einarbeitung des Pigmentgemisches in den Kunststoff erfolgt, indem das Kunststoffgranulat mit dem Schichtsilikat und Perlglanzpigment mischt. Die beiden Pigmente können einzeln, gleichzeitig oder nacheinander, oder als Gemisch zugegeben werden. Anschließend wird der Pigmente Kunststoff dann unter Wärmeeinwirkung verformt. Dem Kunststoffgranulat können bei der Einarbeitung der Pigmente gegebenenfalls Haftmittel, organische polymerverträgliche Lösungsmittel, Stabilisatoren und/oder unter den Arbeitsbedingungen temperaturstabile Tenside zugesetzt werden. Die Herstellung der Kunststoffgranulat/Pigment-Mischung erfolgt in der Regel so, daß in einem geeigneten Mischer das Kunststoffgranulat vorgelegt, mit eventuellen Zusätzen benetzt wird und danach die Pigmente bzw. das Pigmentgemisch zugesetzt und untergemischt werden. Die so erhaltene Mischung kann dann direkt in einem Extruder oder einer Spritzgießmaschine verarbeitet werden. Die bei der Verarbeitung gebildeten Formkörper zeigen meist eine sehr homogene Verteilung der Pigmente. Auch in Form von Masterbatches läßt sich das Pigmentgemisch zur Einfärbung von thermoplastischen Kunststoffen einsetzen. Auf diese Weise lassen sich auch die höchsten Anforderungen an die Pigmentdispargierung erfüllen. Zuletzt findet die Lasermarkierung, vorzugsweise mit einem CO<sub>2</sub>-Laser, statt.

Die Beschriftung mit dem Laser erfolgt derart, daß der Probenkörper in den Strahlengang eines gepulsten Lasers, vorzugsweise eines CO<sub>2</sub>-Lasers gebracht wird. Ferner ist eine Beschriftung mit einem Nd—YAG- oder einem Excimer-Laser möglich. Jedoch sind auch mit anderen herkömmlichen Lasertypen, die eine Wellenlänge in einem Bereich hoher Absorption des verwendeten Pigments aufweisen, die gewünschten Ergebnisse zu erzielen. Der erhaltene Farbton und die Farbtiefe werden

durch die Laserparameter, wie die Bestrahlungszeit und Bestrahlungsleistung, bestimmt. Niedrige Energiedichten führen im pigmentierten Kunststoffsystem zu hellen Markierungen, während hohe Energiedichten zu dunklen Markierungen führen. Die Leistung der verwendeten Laser hängt von der jeweiligen Anwendung ab und kann im Einzelfall vom Fachmann ohne weiteres ermittelt werden.

Die Verwendung des erfindungsgemäßen pigmentierten Kunststoffes kann auf allen Gebieten erfolgen, wo bisher übliche Druckverfahren zur Beschriftung von Kunststoffen eingesetzt werden. Beispielsweise können Formkörper aus dem erfindungsgemäßen Kunststoff in der Elektro-, Elektronik- und Kraftfahrzeugindustrie Anwendung finden. Die Kennzeichnung und Beschriftung von z. B. Kabeln, Leitungen, Zierleisten bzw. Funktionsteilen im Heizungs-, Lüftungs- und Kühlbereich oder Schalter, Stecker, Hebel und Griffe, die aus dem erfindungsgemäßen Kunststoff bestehen, können selbst an schwer zugänglichen Stellen mit Hilfe von Laserlicht markiert werden. Weiterhin kann das erfindungsgemäße Kunststoffsystem aufgrund seines geringen Schwermetallanteils bei Verpackungen im Lebensmittelbereich oder im Spielzeugbereich eingesetzt werden. Die Markierungen auf den Verpackungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie wisch- und kratzfest, stabil bei nachträglichen Sterilisationsprozessen, hygienisch rein beim Markierungsprozeß aufbringbar sind. Komplette Etikettenbilder können dauerhaft auf die Verpackung für ein Mehrwegsystem aufgebracht werden. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet für die Laserbeschriftung sind Kunststoffmarken zur individuellen Kennzeichnung von Tieren, sogenannte Gatteltags oder Ohrmarken. Die Lasermarkierung von Kunststoffgegenständen bzw. Formkörpern, die aus dem erfindungsgemäßen Kunststoff bestehen, ist somit möglich.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern ohne sie jedoch zu begrenzen. Die Rezepturangaben sind in Gewichtsprozent angegeben und beziehen sich auf das bereits eingefärbte Material (Kunststoff + Pigment).

## Beispiele

### Beispiel 1

Ein blaugrünes PE—HD-Granulat wird mit 0,3% Iridin 120 (mit TiO<sub>2</sub> beschichtetes Glimmerpigment der Teilchengröße 5–20 µm der Fa. E. Merck, Darmstadt) und 1,5% Iridin LS 800 (Glimmerpulver mit Teilchen < 15 µm) pigmentiert und auf einer Spritzgießmaschine verarbeitet. Das erhaltene Formteil (Plättchen) wird anschließend mit einem CO<sub>2</sub>-Laser beschriftet. Das Plättchen zeigt bei einer Geometrie von 45°/0° folgende Lab-Werte: L = 55,3; a = -46,5; b = -12,7.

Die Markierung mit dem CO<sub>2</sub>-Laser zeigt bei niedriger Energiedichte (-2 J/cm<sup>2</sup>) eine deutliche helle Markierung und bei einer Energiedichte von 14 J/cm<sup>2</sup> eine dunkle Markierung.

### Beispiel 2

Ein blaues PE—HD-Granulat, das mit 0,5% Iridin 100 Silberperl (mit TiO<sub>2</sub> beschichtetes Glimmerpigment der Teilchengröße 10–60 µm der Fa. E. Merck, Darmstadt) perlglänzend eingefärbt ist, wird durch Zusatz von 2,5% Iridin LS 800 im Spritzguß verarbeitet. Der fertige Spritzling läßt sich je nach Energiedichte des

Laserstrahl hell (Energiedichte  $\sim 3 \text{ J/cm}^2$ ) bzw. grau (Energiedichte  $\sim 12 \text{ J/cm}^2$ ) markieren. Die Farbe der Spritzlinge kann mit  $L = 40,6$ ;  $a = -17,5$ ;  $b = -32,6$  bei einer Geometrie von  $45^\circ/0^\circ$  gemessen werden.

durch ihren hohen Kontrast aus und waren gut lesbar. Ein Aufschäumen des Kunststoffsystems wurde nicht beobachtet.

#### Vergleichsbeispiel 1

Ein blaugrünes PE-Granulat wird mit 0,3% Iridin 120 eingefärbt und anschließend auf einer Spritzgießmaschine verarbeitet. Das erhaltene Formteil (Plättchen) wird anschließend mit einem  $\text{CO}_2$ -Laser beschriftet. Mit zunehmender Energiedichte ( $\sim 14 \text{ J/cm}^2$ ) des Lasers wird die Beschriftung immer dunkler.

#### Vergleichsbeispiel 2

Ein blaugrünes PE-Granulat wird mit 2% Iridin LS 800 (Glimmerpulver mit Teilchen  $< 15 \mu\text{m}$ , gegläht) pigmentiert und auf einer Spritzgießmaschine verarbeitet. Die Markierung zeigt eine helle, von der Energiedichte nur wenig abhängige, Beschriftung ( $2 - 14 \text{ J/cm}^2$ ).

#### Beispiel 3

Ein PP-Granulat (PP-HD, Stamylen PPH 10 der Fa. DSM) wird mit 0,5% Iridin<sup>®</sup> 123, 1,5% Iridin<sup>®</sup> LS 800 und 0,1% PV Echtblau (Hoechst AG) pigmentiert und auf einer Spritzgießmaschine verarbeitet.

#### Beispiel 4

Analog Beispiel 3, aber  
0,5% Iridin<sup>®</sup> 123  
0,5% Iridin LS 800 und  
0,1% PV Echtblau

#### Beispiel 5

Analog Beispiel 3, aber  
0,5% Iridin<sup>®</sup> LS 810 ( $\text{TiO}_2$  auf Glimmer)  
0,3% Iridin<sup>®</sup> LS 800  
0,1% PV Echtblau

#### Beispiel 6

Ein PE-Granulat (PE-HD, Hostalen GA 7260, Hoechst AG) wird mit 0,5% Iridin<sup>®</sup> 502, und 0,5% Iridin<sup>®</sup> LS 800 pigmentiert und auf einer Spritzgießmaschine verarbeitet.

#### Beispiel 7

Analog Beispiel 6, aber  
0,5% Iridin 502 (mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beschichtetes Glimmerpigment)  
1,0% Iridin LS 800

#### Beispiel 8

Analog Beispiel 7, aber  
0,5% Iridin<sup>®</sup> 502  
1,5% Iridin<sup>®</sup> LS 800

Die Beschriftung der Muster aus den Beispielen 3-8 erfolgte bei jeder Rezeptur jeweils mit 4 Energiedichten, helle Markierungen wurden bei Energiedichten von  $2,5 \text{ J/cm}^2$ ,  $3,2 \text{ J/cm}^2$  und  $7,2 \text{ J/cm}^2$  und dunkle Energiedichten bei  $9,3 \text{ J/cm}^2$  und  $30,8 \text{ J/cm}^2$  erzielt.

Die kantenscharfen Markierungen zeichneten sich

#### Patentansprüche

1. Lasermarkierbare Kunststoffe, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffe als Absorbermaterial ein Pigmentgemisch, bestehend aus Perlglanzpigmenten bzw. nicht glänzenden Metalloxid-beschichteten Glimmerpigmenten und anorganischen plättchenförmigen Substraten, enthalten.
2. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis Perlglanzpigment bzw. nicht glänzendes Metalloxid-beschichtetes Glimmerpigment und anorganischem plättchenförmigen Substrat im Pigmentgemisch 1 : 1 bis 1 : 10 beträgt.
3. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische plättchenförmige Substrat Glimmer ist.
4. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Perlglanzpigment bzw. das nicht glänzende Metalloxid beschichtete Glimmerpigment ein mit  $\text{TiO}_2$  und/oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beschichtetes Glimmersubstrat ist.
5. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Pigmentgemisches 0,5 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Kunststoffsystem, beträgt.
6. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff Polyethylen oder Polypropylen ist.
7. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Farbpigmente enthalten.
8. Verwendung der lasermarkierbaren Kunststoffe nach Anspruch 1 als Material zur Herstellung von Formkörpern, die mit Hilfe von Lasern, insbesondere  $\text{CO}_2$ -Lasern, markiert werden.
9. Formkörper bestehend aus dem lasermarkierbaren Kunststoff nach Anspruch 1.



US 20020068773A1

TO D16  
DE-A-196  
29 675

(19) **United States**

(12) **Patent Application Publication**  
**SOLMS et al.**

(10) Pub. No.: **US 2002/0068773 A1**

(43) Pub. Date: **Jun. 6, 2002**

(54) **LASER-MARKABLE PLASTICS**

(76) Inventors: **HANS-JURGEN SOLMS,  
PFUNGSTADT (DE); MANFRED  
KIESER, DARMSTADT (DE)**

Correspondence Address:  
**MILLEN, WHITE, ZELANO & BRANIGAN,  
P.C.  
2200 CLARENDON BLVD.  
SUITE 1400  
ARLINGTON, VA 22201 (US)**

(\*) Notice: This is a publication of a continued prosecution application (CPA) filed under 37 CFR 1.53(d).

(21) Appl. No.: **09/214,303**

(22) PCT Filed: **Jul. 16, 1997**

(86) PCT No.: **PCT/EP97/03812**

(30) **Foreign Application Priority Data**

Jul. 23, 1996 (DE)..... 196 29 675.7

**Publication Classification**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> ..... **C09D 5/29; C08K 3/34**

(52) U.S. Cl. .... **523/171; 524/449**

(57) **ABSTRACT**

The present invention relates to laser-markable plastics of which a feature is that they include, as absorber material, a mixture of pearl luster pigments and/or non-lustrous metal oxide-coated mica pigments and inorganic platelet-form substrates.

THIS PAGE [REDACTED] (JSP 10)

COL 1

## LASER-MARKABLE PLASTICS

[0001] The present invention relates to laser-markable plastics of which a feature is that they include, as absorber material, a mixture of pearl lustre pigments and/or non-lustrous metal oxide-coated mica pigments and inorganic platelet-form substrates.

[0002] The labelling of production goods is becoming increasingly important in almost all sectors of industry. For example, it is frequently necessary to apply production dates, expiry dates, barcodes, company logos, serial numbers, etc. At present, these marks are predominantly made using conventional techniques such as printing, embossing, stamping and labelling. However, the importance of non-contact, high-speed and flexible marking using lasers is increasing, especially in the case of plastics. This technique makes it possible to apply graphic inscriptions, for example barcodes, at high speed even on a non-planar surface. Since the inscription is within the plastics article itself, it is durable and abrasion-resistant.

[0003] Many plastics, for example polyolefins, have hitherto proved to be very difficult or even impossible to mark by means of lasers. A CO<sub>2</sub> laser which emits light in the infrared region at 10.6  $\mu$ m produces only a faint, barely legible mark in the case of polyolefins, even at very high output levels, since the absorption coefficient of the plastics to be processed is not high enough at these wavelengths to induce a colour change in the polymeric material. The plastic must not completely reflect or transmit the laser light, since if it did there would be no interaction. However, it must also not be too high a level of absorption, since in this case the plastic evaporates to leave only an engraving. The absorption of the laser beams and thus the interaction with the material depends on the chemical structure of the plastic and on the laser wavelength used. In many cases it is necessary to add appropriate additives, for example absorbers, in order to render plastics laser-inscribable.

[0004] The article "Pearl Lustre Pigments—Characteristics and Functional Effects" in Speciality Chemicals, May 1982, Vol. 2, No. 2 discloses the use of pearl lustre pigments for laser marking. Pearl lustre pigments, however, have the disadvantage that they alter very severely the colour properties of the plastic, an effect which is often unwanted.

[0005] In DE-C-29 36 926, plastics are marked with the aid of fillers whose colour can be altered.

[0006] DE-A 29 36 926 discloses that the inscription of a polymeric material by means of laser light can be achieved by adding to the plastic a filler, such as carbon black or graphite, which discolours on exposure to energetic radiation.

[0007] The fillers known for laser marking, however, have the disadvantage either that they durably colour the plastic to be inscribed, as a result of which the laser inscription, which is usually a dark script on a paler background, is then no longer sufficiently high in contrast—i.e. legible—or that, as for example with kaolin, the marking is very faint and only becomes readily visible when high quantities of the additive are employed.

[0008] In the laser marking of polyethylene, for example, the contrast of a marking is found to depend on the energy density of the laser, in the sense that a higher energy density

COL 2

produces darker markings. In polypropylene, which generally gives light markings at low energy densities, somewhat darker markings can only be obtained with extremely high energy densities.

[0009] Using the absorbers known from the prior art, and especially at average colouring lightnesses (L values of between 10 and 80), it is possible only to obtain markings which are difficult to read, and it is impossible to obtain, at the same time, two-colour (light and dark) markings.

[0010] The object of the present invention, therefore, was to find laser-markable plastics which enable a two-coloured high-contrast laser marking to be obtained on exposure to laser light and which make it possible, given appropriate choice of the laser energy densities, to obtain light and dark markings in one colouring operation. In this context, the filler or successful absorber should have a very pale, neutral inherent colour and should possess the properties of the precoloured plastic to be marked, or should need to be employed only in small amounts.

[0011] It has surprisingly been found that a mixture of pearl lustre pigments and/or non-lustrous metal oxide-coated mica pigments and inorganic platelet-form substrates make it possible in medium colourations to obtain high-contrast, high-definition and two-coloured markings.

[0012] The invention therefore provides laser-markable plastics, characterized in that they comprise a mixture of pearl lustre pigments and/or non-lustrous metal oxide-coated mica pigments and inorganic platelet-form substrates in medium colourations.

[0013] Through the addition of this pigment mixture in concentrations of from 0.5 to 10% by weight, based on the plastics system, preferably from 1 to 5% by weight and, in particular, from 1.5 to 3% by weight, a high contrast is achieved in laser marking. The concentration of the pigments in the plastic, however, is dependent on the plastics system employed and on the energy density of the CO<sub>2</sub> laser. The relatively low proportion of pigment does not substantially alter the plastics system and does not affect its ability to be processed. The mixture of pearl lustre pigment and/or non-lustrous metal oxide-coated mica pigments and inorganic platelet-form substrates can be employed in virtually all conceivable proportions. Mixtures of one part of pearl lustre pigment and 1-10 parts of inorganic platelet-form substrates, preferably 2-8 parts, in particular 3-5 parts, of the inorganic platelet-form substrates, have proven to be particularly suitable.

[0014] Transparent plastics doped with such pigments in pure colouration mostly show a slightly metallic gleam but retain their transparency. Through the addition of from 0.2 to 10% by weight, preferably from 0.5 to 3% by weight, of opaque pigments, for example titanium dioxide, this metallic lustre can, if required, be masked completely. Moreover, it is possible to add colour pigments to the plastics that permit colour variations of any kind and at the same time ensure that the laser marking is retained.

[0015] The inorganic platelet-form substrates suitable for the marking are SiO<sub>2</sub> flakes, phyllosilicates, such as calcine and non-calcine mica, glass, talc, kaolin or sericite, while particularly preferred micas employed are muscovite, biotite, phlogopite, vermiculite and also synthetic micas. As

THIS PAGE IS BLANK (USPTO)



phyllosilicate it is preferred to employ mica. The phyllosilicates have particle sizes of 1-150  $\mu\text{m}$ , preferably 5-60  $\mu\text{m}$ .

[0016] All known pearl lustre pigments can be used as absorber material, as are described, for example, in the German Patents and Patent Applications 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 545, 22 15 191, 22 44 298, 23 12 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602, 32 35 017 and 38 42 330. Particular preference, however, is given for the use of pearl lustre pigments based on mica flakes coated with metal oxides, especially titanium dioxide and/or iron oxide. Non-lustrous, metal oxide-coated mica pigments are known from DE 43 40 146 and DE 19 546 058.

[0017] As absorber material it is also possible to employ a combination of a mixture of different phyllosilicates and/or one or more pearl lustre pigments.

[0018] For the laser marking it is possible to employ all known plastics, as described, for example, in Ullmann, Vol. 15, p. 457 et seq., Verlag VCH. Examples of suitable plastics are polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyesters, polyphenylene oxide, polyacetal, polybutylene terephthalate, polymethyl methacrylate, polyvinyl acetal, acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS), acrylonitrile-styrene-acrylate (ASA), polycarbonate, polyether sulfone, polyether ketones and their copolymers and/or mixtures thereof. Polyolefins are particularly suitable owing to their mechanical properties and the inexpensive processing techniques.

[0019] Preference is given to the use of PE-ED, PE-LD, PE-LLD and PP and also copolymers of PE and of PP.

[0020] The pigment mixture is incorporated into the plastic by mixing the plastics granules with the phyllosilicate and pearl lustre pigment. The two pigments can be added individually, simultaneously or in succession, or else as a mixture. The pigmented plastic is then shaped under the action of heat. If desired, adhesives, organic polymer-compatible solvents, stabilizers and/or surfactants which are temperature-stable under the operating conditions can be added to the plastics granules during incorporation of the pigments. The plastics granules/pigment mixture is generally prepared by introducing the plastics granules into an appropriate mixer, wetting them with any additives used, and then adding and mixing in the pigments or the pigment mixture. The resulting mixture can be processed directly in an extruder or injection-moulding machine. The mouldings produced on processing usually exhibit very homogeneous distribution of the pigments. The pigment can also be employed in the form of masterbatches for colouring thermoplastics. In this way, it is possible to meet even the most stringent requirements in respect of pigment dispersion. Finally, laser marking takes place, preferably with a CO<sub>2</sub> laser.

[0021] Inscription with the laser is carried out by introducing the sample into the beam path of a pulsed laser, preferably a CO<sub>2</sub> laser. Inscription with an Nd-YAG laser or with an excimer laser is also possible. However, the desired results can also be achieved with other, conventional types of laser which have a wavelength in a range of high absorption by the pigment used. The shade and depth of colour obtained are determined by the laser parameters, such as the irradiation time and irradiation output. Low energy densities lead to light markings in the pigmented plastics

system, while high energy densities lead to dark markings. The output of the lasers used depends on the particular application and can readily be determined by the skilled worker in each individual case.

[0022] The novel pigmented plastic can be used in all sectors where customary printing processes have hitherto been employed for the inscription of plastics. For example, mouldings of the novel plastic can be used in the electrical, electronics and motor vehicle industries. The labelling and inscription of, for example, cables, wires, trim strips or functional parts in the heating, ventilation and cooling sectors, or switches, plugs, levers and handles which consist of the novel plastic, is possible even at difficult-to-reach points with the aid of laser light. Owing to its low heavy-metal content, the novel plastics system can also be employed in packaging in the foodstuffs sector or in the toy sector. The markings on packaging are notable for their resistance to wiping and scratching, are stable during subsequent sterilization processes, and can be applied in a hygienically pure manner in the marking process. Complete label motifs can be applied durably to the packaging for a reusable system. Another important area of application for laser inscription is that of plastic tags for the individual identification of animals; so-called cattle tags or earmarks. The laser marking of plastics articles or mouldings which consist of the novel plastic is therefore possible.

[0023] The examples which follow are intended to illustrate the invention without, however, limiting it. The formulation data are given in per cent by weight and relate to the already coloured material (plastic+pigment).

## EXAMPLES

### Example 1

[0024] Blue-green PE-ED granules are pigmented with 0.3% Iriodin 120 (TiO<sub>2</sub>-coated mica pigment with a particle size of 5-20  $\mu\text{m}$  from E. Merck, Darmstadt) and 1.5% Iriodin LS 800 (mica powder with particles <15  $\mu\text{m}$ ) and are processed on an injection-moulding machine. The resulting moulding (a small plate) is subsequently inscribed using a CO<sub>2</sub> laser. At a geometry of 45°/0°, the plate shows the following Lab values: L=55.3; a=-46.5; b=-12.7.

[0025] The marking with the CO<sub>2</sub> laser shows a distinctly pale marking at low energy density (~2 J/cm<sup>2</sup>) and a dark marking at an energy density of 14 J/cm<sup>2</sup>.

### Example 2

[0026] Blue PE-HD granules which have been given a pearlescent colouration with 0.5% Iriodin 100 Silberperl (TiO<sub>2</sub>-coated mica pigment with a particle size of 10-60  $\mu\text{m}$  from E. Merck, Darmstadt) are injection moulded with the addition of 2.5% of Iriodin LS 800. The finished moulding can be given, depending on the energy density of the laser beam, either a light (energy density ~3 J/cm<sup>2</sup>) or a grey (energy density ~12 J/cm<sup>2</sup>) marking. The colour of the mouldings can be measured, at a geometry of 45°/0°, at L=40.6; a=-17.5; b=-32.6.

### Comparative Example 1

[0027] Blue-green PE granules are coloured with 0.3% Iriodin 120 and then processed on an injection-moulding machine. The resulting moulding (small plate) is subse-

D16<sup>E</sup>

quently inscribed with a CO<sub>2</sub> laser. As the energy density (~14 J/cm<sup>2</sup>) of the laser increases, the inscription gets darker and darker.

#### Comparative Example 2

[0028] Blue-green PE granules are pigmented with 2% Iriodin LS 800 (mica powder with particles <15 μm, calcine) and are processed on an injection-moulding machine. The marking shows a pale inscription with little dependency on the energy density (2-14 J/cm<sup>2</sup>).

#### Example 3

[0029] PP granules (PP-HD, Stamylen PPH 10 from DSM) are pigmented with 0.5% Iriodin® 123, 1.5% Iriodin® LS 800 and 0.1% PV Echtblau (Hoechst AG) and are processed on an injection-moulding machine.

#### Example 4

[0030] As Example 3, but with

[0031] 0.5% Iriodin® 123

[0032] 0.5% Iriodin LS 800 and

[0033] 0.1% PV Echtblau

#### Example 5

[0034] As Example 3, but with

[0035] 0.5% Iriodin® LS 810 (TiO<sub>2</sub> of mica)

[0036] 0.3% Iriodin® LS 800

[0037] 0.1% PV Echtblau

#### Example 6

[0038] PE granules (PE-HD, Hostalen GA 7260, Hoechst AG) are pigmented with 0.5% Iriodin® 502,

[0039] and 0.5% Iriodin® LS 800 and are processed on an injection-moulding machine.

#### Example 7

[0040] As Example 6, but with

[0041] 0.5% Iriodin 502 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated mica pigment)

[0042] 1.0% Iriodin LS 800

#### Example 8

[0043] As Example 7, but with

[0044] 0.5% Iriodin® 502

[0045] 1.5% Iriodin® LS 800

[0046] The samples from Examples 3-8 were each inscribed with 4 energy densities for each formulation. Light markings were obtained at energy densities of 2.5 J/cm<sup>2</sup>, 3.2 J/cm<sup>2</sup> and 7.2 J/cm<sup>2</sup> and dark markings at 9.3 J/cm<sup>2</sup> and 30.8 J/cm<sup>2</sup>.

[0047] The high-definition markings were distinguished by their high contrast and were readily legible. No foaming-up of the plastics system was observed.

1. Laser-markable plastics, characterized in that the plastics include, as absorber material, a pigment mixture consisting of pearl lustre pigments and/or non-lustrous metal oxide-coated mica pigments and inorganic platelet-form substrates.

2. Laser-markable plastics according to claim 1, characterized in that the ratio of pearl lustre pigment and/or non-lustrous metal oxide-coated mica pigment and inorganic platelet-form substrate in the pigment mixture is from 1:1 to 1:10.

3. Laser-markable plastics according to claim 1 or 2, characterized in that the inorganic platelet-form substrate is mica.

4. Laser-markable plastics according to one of claims 1 to 3, characterized in that the pearl lustre pigment and/or the non-lustrous metal oxide-coated mica pigment is a mica substrate coated with TiO<sub>2</sub> and/or Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

5. Laser-markable plastics according to one of claims 1 to 4, characterized in that the proportion of the pigment mixture is from 0.5 to 10% by weight, based on the plastics system.

6. Laser-markable plastics according to claim 1, characterized in that the plastic is polyethylene or polypropylene.

7. Laser-markable plastics according to claim 1, characterized in that they additionally comprise colour pigments.

8. Use of the laser-markable plastics according to claim 1 as material for preparing shaped articles which are marked with the aid of lasers, especially CO<sub>2</sub> lasers.

9. Shaped articles consisting of the laser-markable plastic according to claim 1.

\* \* \* \* \*